Über die Einwirkung

der

Aminobenzoësäuren auf einige aliphatische γ-Aldehydosäuren.

VON

Dr. Leon Tochtermann.

Über die Einwirkung

der

Aminobenzoësäuren auf einige aliphatische γ-Aldehydosäuren.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Leon Tochtermann.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei.

1902

Drogiemu Ojcu

Die vorliegende Arbeit wurde zum grösseren Teil im Organischen Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin in den Sommersemestern 1900 und 1901 ausgeführt und im Wintersemester 1901/1902 im Ersten chemischen Laboratorium der Universität Freiburg (Schweiz) beendet.

Es sei mir gestattet, den Vorstehern der genannten Laboratorien, Herrn Geheimrat Professor Dr. C. Liebermann in Berlin sowie Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki in Freiburg für das mir stets bewiesene Interesse und Wohlwollen meinen Dank auszusprechen.

Zu ganz besonderem Danke bin ich ferner dem Privatdocenten an der Technischen Hochschule zu Berlin Herrn Dr. H. Simonis verpflichtet, auf dessen Veranlassung die Arbeit ausgeführt wurde.

EINLEITUNG.

Die Fähigkeit der Aldehyde, mit primären Aminoverbindungen Kondensationsprodukte unter Wasseraustritt zu liefern, ist zuerst von H. Schiff und seinen Schülern beobachtet worden.

Die entstehenden Verbindungen werden deshalb gewöhnlich als Schiff'sche Basen bezeichnet. Als Typus derselben kann das Benzyliden-Anilin angesehen werden, das aus Benzaldehyd und Anilin im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5 - CH = O + H_2N - C_6H_5 =$$
$$C_6H_5 - CH = N - C_6H_5 + H_2O$$

entsteht. Analog gebaute einfache Verbindungen, d. h. solche, in denen je ein Molekül Aldehyd und Amin unter Wasserabspaltung zusammentreten:

$$R - CH = O + H_2N - R' = H_2O + R - CH = NR',$$

lassen sich bei Verwendung von aliphatischen Aldehyden im allgemeinen nicht fassen. Anscheinend entstehen sie primär bei entsprechenden Reaktionen, sind aber sehr unbeständig und polymerisieren sich

unter Veränderung der Struktur und ihres ursprünglichen Charakters [1].

Nur wenige dieser sekundär gebildeten Polyverbindungen sind wohl definierte, krystallisierbare Körper. Z. B. weiss man, dass die aus Formaldehyd und Anilin entstehende Base, das Anhydroformaldehydanilin, die der Formel : $(C_7H_7N)_3$ entsprechende Molekulargrösse besitzt, ohne indessen die Struktur dieser Verbindung angeben zu können. Bei Gegenwart von alkoholischem Kali entsteht aus denselben Komponenten das Methylendiphenyldiimid,

$$(C_6H_5 — NH —)_2 = CH_2 ,$$

bei welchem also zwei Moleküle der Base auf ein Molekül Formaldehyd in Reaktion getreten sind.

Wiederum einem anderen Typus gehört die aus Acetaldehyd und Anilin entstehende Verbindung, das Äthylidenanilin [2], an. Sie ist dimolekular und besitzt wahrscheinlich [3] eine der beiden folgenden Konstitutionsformeln

$$C_6H_5 — N = CH — CH_2$$
$$\qquad\qquad\quad |$$
$$C_6H_5 — NH — CH — CH_3 \qquad \text{oder}$$

$$C_6H_5 — N = C — CH_3$$
$$\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\quad C_6H_4 \quad N = CH — CH_3 .$$

[1] Annal. Chem. Pharm. **131,** 158. Suppl. **3,** 343. Annal. Chem. Pharm. **140,** 92. **148,** 330. **201,** 355. **210,** 114. Ber. d. D. chem. Ges. **9,** 830.

[2] Schiff, Suppl. **3,** 344. — Annal. Chem. **210,** 118.

[3] v. Miller und Plöchl, Ber. d. D. chem. Ges. **25,** 2021.

Diese Verbindungen aus aliphatischen Aldehyden sind in mancher Beziehung von Interesse. So geht das obige Ätylidenanilin, wie v. Miller [1] gezeigt hat, durch Kochen mit Salzsäure unter Anilinabspaltung in Chinaldin über:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - N = CH - CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\quad C_6H_5 - NH - CH - CH_3 \end{array} =$$

$$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH = CH \\ \quad\qquad\; | \\ N = C - CH_3 \end{array} \right. + C_6H_5 - NH_2 + H_2 \;.$$

Ferner befähigt die Gruppe $- CH = N -$ diese Körper zu Additionen von z. B. Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und Blausäure. Im letzteren Falle entstehen wohl charakterisierte Nitrile, welche einerseits zur Reindarstellung dieser Verbindungen von Wert sind, andererseits Ausgangsprodukte für die Darstellung zahlreicher Säureamide und Säuren bilden.

Bei den Versuchen, derartige Kondensationen auch auf die Carbonsäuren des Anilins auszudehnen, stiess Schiff auf Schwierigkeiten:

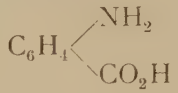
Nur bei der m-Aminobenzoësäure [2] gelang es ihm, Kondensationen mit Furfurol und einigen anderen aliphatischen Aldehyden herbeizuführen.

Im ersten Falle kommt eine Vereinigung ohne

[1] v. Miller. Ber. d. D. chem. Ges. **25,** 2072.

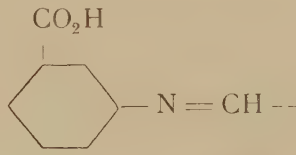
[2] Annal. Chem. **210,** 120.

Wasseraustritt zu stande unter Bildung einer Verbindung von der Formel



Im zweiten Falle tritt Wasser aus

Später gelang es Hantzsch und Krafft [1], auch den Benzaldehyd mit m-Aminobenzoësäure zu kondensieren unter Bildung der Benzylidenanilin-m-carbonsäure,



Merkwürdiger Weise lassen sich die isomeren p- und o-Aminobenzoësäuren weder mit aliphatischen noch mit aromatischen Aldehyden vereinigen, wie Hantzsch und Krafft in jener Arbeit angeben.

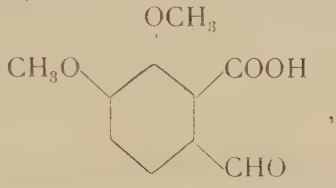
Andererseits sind substituierte Aldehyde vielfach mit primären Aminbasen kondensiert worden. Die Anwesenheit substituierender Radikale im Aldehydrest verhindert also die Vereinigung nicht. Dieselben können jedoch unter Umständen zu sekundären Reaktionen Anlass geben, zumal wenn die Substituenten nicht indifferenter Natur sind.

Die vorliegende Arbeit behandelt die Reaktionen

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **24**, 3521.

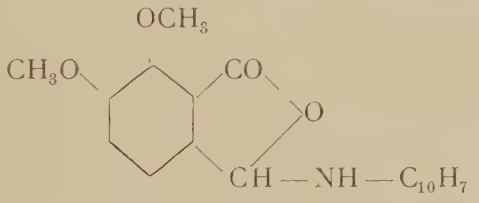
zwischen einigen aliphatischen Aldehydcarbonsäuren und den drei isomeren Anilincarbonsäuren.

C. Liebermann hat in den Jahren 1896-1897 das Verhalten einer aromatischen Aldehydocarbonsäure, der Opiansäure,



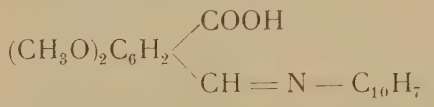
gegen aromatische Basen einem eingehenden Studium unterzogen [1].

Er stellte dabei fest, dass die Reaktion zwar unter Wasseraustritt verläuft, dass aber die entstehenden Produkte nicht einfach als carboxylierte Schiff'sche Basen betrachtet werden können, da sie in kalter, verdünnter Natriumcarbonatlösung nur langsam löslich sind, mithin die Carboxylgruppe nicht mehr als solche enthalten. Liebermann legte deswegen den Verbindungen die tautomere Formel der Opiansäure zu Grunde und nahm an, dass z. B. dem Produkt aus Opiansäure und Naphtylamin die Formel

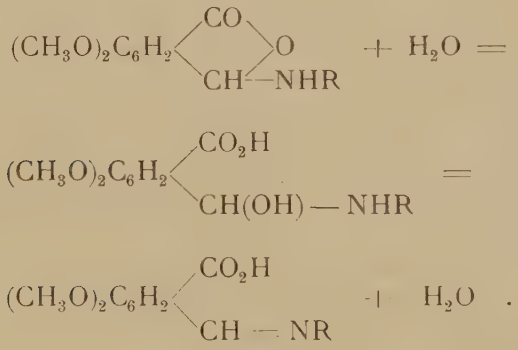


[1] Ber. d. D. chem. Ges. **29,** 174 und 2030, **30,** 691, **21,** 773, **19,** 2275 und 2923. Vergleiche auch Racine, Lieb. Ann. 239, 78. Bistrzycki, Ber. d. D. chem. Ges. **21,** 2522. Anmerkung **24,** 2351. Allendorf, Ber. d. D. chem. Ges. **24,** 2351.

zukomme. Wird dieses Lacton mit kalter, einprocentiger Sodalösung längere Zeit geschüttelt und die entstandene klare Lösung mit verdünnter Essigsäure vorsichtig versetzt, so fällt eine in feuchtem Zustande in Soda nunmehr sehr leicht lösliche Verbindung aus, welcher Liebermann die Formel



zuschreibt, indem er sie also als die normale carboxylierte Schiff'sche Base betrachtet, die aus dem Lactonkörper durch intermediäre Aufnahme und Wiederabspaltung von Wasser entstanden ist:



. Im Anschluss an diese Untersuchungen hat Glogauer[1] die Reaktion zwischen der o-Aldehydobenzoësäure (Phtalaldehydsäure) und aromatischen Basen untersucht und festgestellt, dass die Kondensationsprodukte mit primären Basen in Sodalösung im allgemeinen

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **29**, 2036.

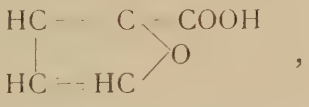
schneller löslich sind, als die entsprechenden Opiansäurederivate, weshalb er annimmt, dass jene Produkte «offenbar hier, wie auch sonst in beiden tautomeren Formen zugleich auftreten, von denen bei den Phtalaldehydsäurederivaten die « normale » sodalösliche Form meist überwiegt ». Einen ganz sicheren Beweis für die direkte, primäre Entstehung der normalen carboxylierten Form hat Glogauer aber nicht erbracht.

Viel komplizierter gestaltet sich die Einwirkung von Aminen auf die bisher daraufhin genauer studierten aliphatischen Aldehydsäuren, nämlich auf die Mucobromsäure (I), Mucochlorsäure (II), Mucophenoxybromsäure (III), Mucophenoxychlorsäure (IV) :

I. $Br-C(=C(Br)-CHO)-COOH$ II. $Cl-C(=C(Cl)-CHO)-COOH$

III. $C_6H_5O-C(=C(Br)-CHO)-COOH$ IV. $C_6H_5O-C(=C(Cl)-CHO)-COOH$.

Zum Verständnis der hier auftretenden Reaktionseigentümlichkeiten ist es zweckmässig, zunächst über diese Säuren selbst etwas Spezielles zu berichten. Die Mucobromsäure und die Mucochlorsäure wurden zuerst von Schmelz und Beilstein [1] im Jahre 1865 durch Digerieren von Brenzschleimsäure,



[1] Ann. d. Chem. und Pharm. Suppl. **3**, 276 (1865).

mit etwas Wasser und überschüssigem Brom auf dem Wasserbade dargestellt. Die Analysen führten zu Zahlen, die den Formeln :

$$C_4H_2O_3Br_2 \quad \text{und} \quad C_4H_2O_3Cl_2$$

entsprachen. Ohne die Konstitution der Säuren zu erkennen, gaben ihnen ihre Darsteller die Namen Mucobromsäure bezw. Mucochlorsäure, abgeleitet von der Schleimsäure(acidum mucicum), als deren halogenierte Abkömmlinge die neuen Verbindungen erschienen. Henry Hill, Jackson und einige ihrer Schüler haben dann die Konstitution der halogenierten Säuren in einer Reihe von Untersuchungen aufgeklärt. Ohne auf die Einzelheiten derselben einzugehen, wollen wir erwähnen, dass nach Hill die Mucobromsäure beim Kochen ihrer wässerigen Lösung mit Silberoxyd Dibrommaleïnsäure liefert, weshalb Hill [1] die Säure als Halbaldehyd der Dibrommaleïnsäure ansprach und ihr die Formel

$$= C - CO_2H$$

$$Br_2 = C - CH = O$$

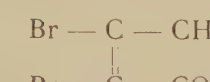
zuschrieb, die der damals vielfach angenommenen Fittig'schen « Lückenformel » der Maleïnsäure entsprach :

$$= C - CO_2H$$
$$|$$
$$H_2 - C - CO_2H$$

Wenige Jahre darauf (1884) änderten Hill und

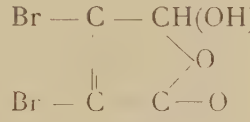
[1] Ber. d. D. chem. Ges. **13,** 738, **14,** 2274. — Fittig, Ann. Chem. **188,** 95.

Stevens [1] die Formel der Mucobromsäure in das Schema



um.

Mit Rücksicht darauf, dass diese Säure lactonartige Derivate zu liefern im Stande ist, glaubten Anschütz [2] und später auch Hill [3], dass die Formel I durch die Formel

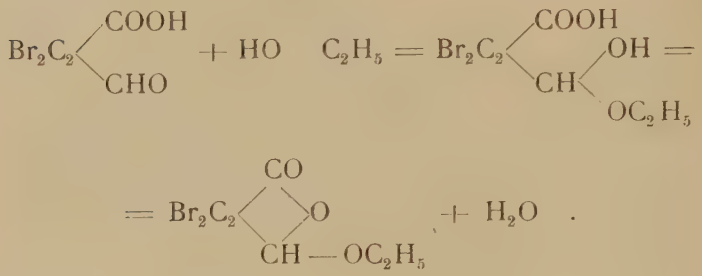


eines Oxylactons zu ersetzen sei.

Bistrzycki und Herbst [4] haben indessen gezeigt, dass die Entstehung jener lactonartigen Derivate, z. B. der Ester, aus der Mucobromsäure sich auch durch Zugrundelegung der Formel I ganz ungezwungen erklären lässt, wenn man die wohlbegründete Annahme macht, dass die in Betracht kommenden Reagentien mit der Aldehydogruppe primär Additionsprodukte liefern, die erst in sekundärer Reaktion unter Beteiligung der Carboxylgruppe und Abspaltung von

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **17,** 487.
[2] Ann. d. Chem. **239,** 177.
[3] Chem. Centralblatt 1894, I, 859 und 953. Ebenda, Hill und Dunlap 1897, II, 571.
[4] Ber. d. D. chem. Ges. **34,,** 1010 (1901).

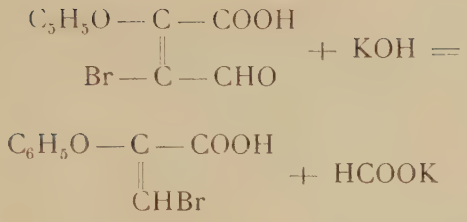
Wasser, Chlorwasserstoff oder ähnlichen Verbindungen in Lactonkörper übergehen, z. B.



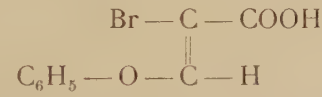
Die typischen Reaktionen der Aldehydogruppe sind an der Mucobromsäure von Bistrzycki gemeinsam mit Simonis [1] und mit Herbst [2] in solcher Zahl und unter so verschiedenen Bedingungen erwiesen worden, dass damit die Formel II wieder beseitigt und die Formel I als gesichert erscheint. Der gleichen Anschauung hat auch D. Vorländer [3] Ausdruck gegeben.

Was die Konstitution der oben genannten Phenoxysäuren betrifft, die bei der Einwirkung von konzentrierter, wässeriger Kaliumphenolatlösungen auf Mucobrom- bezw. Mucochlorsäure entstehen, so ergibt sie sich aus der Thatsache, dass die Mucophenoxybromsäure durch konzentrierte Kalilauge in Ameisensäure und Phenoxybromacrylsäure gespalten wird :

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **32,** 534, (1899).
[2] Ebenda, **34,** 1010.
[3] Ber. d. chem. Ges. **34,** 1632.



und dass die entstehende Phenoxybromacrylsäure von kochender, konzentrierter Kalilauge nicht verändert wird, wonach sie die oben angegebene Konstitutionsformel und nicht die des Isomeren



hat.

Von letzterem wäre nämlich zu erwarten, dass durch Kalilauge eine Abspaltung von Bromwasserstoff herbeigeführt werden würde.

Wenden wir uns nun zurück zu der Einwirkung von aromatischen Aminen auf die genannten halogenierten aliphatischen γ-Aldehydosäuren, die von Simonis [1] am erfolgreichsten untersucht worden ist, so ist zunächst hervorzuheben, dass die von letzterem erhaltenen Resultate sich gleichfalls nicht mit der Oxylactonformel der Mucobromsäure und ihrer Verwandten vereinigen lassen, sondern auch durchaus für die Aldehydocarbonsäureformel sprechen.

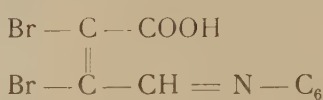
Die Ergebnisse der Arbeit von Simonis lassen sich kurz folgendermassen zusammenfassen. Anilin vermag, wie andere primäre aromatische Basen auf

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **34,** 509 (1901).

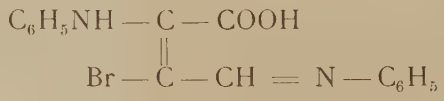
Mucobromsäure und Mucochlorsäure in dreifacher Weise einzuwirken, nämlich unter Inanspruchnahme:

1. der Aldehydgruppe,
2. des Halogenatoms,
3. der Carboxylgruppe,

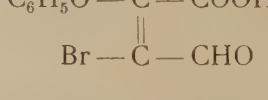
je nachdem man ein, zwei oder mehrere Moleküle Anilin anwendet. Im ersten Falle und zwar unter Anwendung von einem Molekular-Gewicht Anilin entsteht eine Anilsäure von der Formel:



Im zweiten Falle, bei Verwendung von zwei Mol.-Gewichten Anilin tritt das zweite Molekül unter Eliminierung des Bromatoms in die α-Stellung zur Carboxylgruppe, und es entsteht die Anilmucoanilidobromsäure,



Die Verbindung (und ihre Analogen) ist intensiv gelb gefärbt im Gegensatz zu der ersteren, die farblos ist. Der Eintritt des Anilinrestes in die α-Stellung ist anzunehmen mit Rücksicht auf die oben entwickelte Konstitution der Mucophenoxybromsäure,



bei deren Bildung das α-Bromatom der Mucobrom-

säure sich als das weit beweglichere erwiesen hat. Die entstandene Dianilidosäure spaltet mit grösster Leichtigkeit Kohlendioxyd ab unter Bildung der sauerstofffreien Verbindung :

$$C_6H_5 - NH - CH = CBr - CH = N - C_6H_5 \quad .$$

Bei Verwendung von mehr als zwei Mol.-Gewichten Anilin bildet sich dann das Anilinsalz der obigen Anilinmucoanilidobromsäure :

$$\begin{array}{l} C_6H_5NH - C - COOH_3N - C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\quad Br - C \quad CH = N - C_6H_5 \end{array} \quad .$$

Die mittels der Alkohole dargestellten Ester der Mucobrom- und Mucochlorsäure dagegen reagieren mit dem ersten Molekül Anilin sofort unter Bromwasserstoffabspaltung, und ein weiteres Molekül Anilin vermag nicht einzutreten.

Es entstehen dabei die Mucoanilidobromsäureester von der allgemeinen Formel :

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - NH - C \,.\, CO \\ \qquad\qquad\quad \| \quad\; \rangle O \\ \qquad\quad Br - C \,.\, CH - O \,.\, R \end{array} \quad .$$

Es lag nun sehr nahe, auch die Aminocarbonsäuren, deren Basicität durch die Anwesenheit der Carboxylgruppe stark geschwächt ist, in ihrem Verhalten gegenüber der Mucobromsäure und ihren Verwandten zu studieren.

Dieser Aufgabe habe ich mich auf Veranlassung des

Herrn Privatdocenten Dr. H. Simonis unterzogen und die Einwirkung von o-, m- und p-Aminobenzoësäuren auf Mucobromsäure, Mucochlorsäure und die entsprechenden Phenoxysäuren untersucht.

Die Resultate dieser Versuche sollen im Folgenden beschrieben werden.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Darstellung der Ausgangsmaterialien.

Mucobromsäure und Mucochlorsäure wurden im Anfang der Arbeit nach Vorschrift von H. Simonis [1] aus Furfurol und Brom bezw. Chlor (aus Braunstein und Salzsäure) dargestellt. Später wurden die Säuren von C. A. F. Kahlbaum in Berlin käuflich bezogen.

Derselben Quelle entstammten die Aminobenzoësäuren.

Mucophenoxybromsäure,

$$\begin{array}{l} C_6H_5O - C - COOH \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad Br - C - CHO \end{array},$$

wird erhalten [2] durch Eintragen von 20 g Mucobromsäure in eine mit Eiswasser gekühlte Lösung von 25 g Phenol und 17,5 g Kaliumhydroxyd in 15 ccm Wasser. Das nach einiger Zeit ausgeschiedene muco-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **32,** 2085.
[2] Hill und Stevens, Amer. Chem. Journ. **6,** 138.

phenoxybromsaure Kalium wird abgesaugt, auf Thon getrocknet und mit der nach der Gleichung:

$$C_{10}H_6O_4BrK + HCl = C_{10}H_7O_4Br + KCl$$

berechneten Menge $^1/_2$ N-Salzsäure zersetzt. Die ausgeschiedene freie Säure wird auf porösem Thon getrocknet und in siedendem Chloroform gelöst. Die Lösung wird filtriert und mit wenig Ligroin versetzt. Die Mucophenoxybromsäure scheidet sich dann über Nacht in kleinen, wasserklaren Prismen aus, die den Schmelzpunkt 109° besitzen. Beim Übersättigen der Chloroformlösung mit Ligroin scheidet sich die Säure sogleich fast quantitativ in weissen Nädelchen aus.

Mucophenoxychlorsäure,

$$\begin{array}{l} C_6H_5O - C - COOH \\ \qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\quad Cl - C - CHO \end{array} ,$$

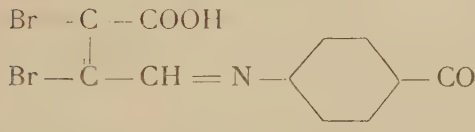
wird dargestellt, indem man 6,25 g Phenol und 4,37 g Kaliumhydroxyd in 7,5 g Wasser löst und zu der mit Eiswasser gekühlten Lösung allmählich und unter fortwährendem Schütteln 5 g Mucochlorsäure hinzusetzt. Das Kaliumsalz scheidet sich sofort aus und wird auf die bei der Mucophenoxybromsäure angegebene Weise weiter verarbeitet. Man erhält 3 g bei 94° schmelzender Säure, also nur etwa 45 % der Theorie.

I. TEIL.

Kondensationen in der Kälte.

Kondensation von p-Aminobenzoësäure mit Mucobromsäure:

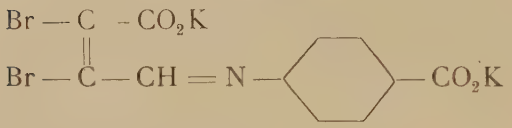
p-Carboxanilmucobromsäure,



1,4 g p-Aminobenzoësäure (1 Mol.) und 2,6 g Mucobromsäure (1 Mol.) werden gesondert in absolutem Alkohol gelöst und die kalten Lösungen zusammengegossen. Das Gemisch färbt sich schwach gelb; nach mehrstündigem Stehen im Eisschrank scheiden sich weisse, mikroskopische Nädelchen aus, deren Gewicht etwa 2 g beträgt. Dieselben besitzen keinen scharfen Schmelzpunkt: Sie fangen bei etwa 200° an sich zu schwärzen und zersetzen sich bei weiterem Erhitzen unter Aufschäumen bei ungefähr 210°. Sie sind in Alkohol und Äther löslich und lassen sich aus letzterem durch Verdunsten des Lösungsmittels in reinem Zustande zurückgewinnen. In Wasser ist die Verbindung kaum löslich, ebensowenig in Säuren, dagegen sehr leicht in Sodalösung, woraus folgt, dass

sie eine Säure ist. Durch Titrieren wurde bewiesen, dass eine zweibasische Säure vorliegt. Die fein gepulverte, vakuumtrockene Substanz wurde in Wasser suspendiert und nach Zugabe eines Tropfens Phenolphtalein-Lösung mit $^1/_{10}$ N-Kalilauge titriert, bis völlige Lösung und Rotfärbung eintrat, was oft erst nach einer Stunde der Fall war. Angewandt zur völligen Lösung von

0,1893 g Substantz
11,3 ccm $^1/_{10}$ N-Kalilauge, statt
10,8 ccm, die nach der Formel



verbraucht werden sollten.

Die entsprechende Zusammensetzung der Säure ergibt sich aus den Analysen derselben, zu welchen die Substanz nach dem Auswachen mit Alkohol und Äther im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde.

I. 0,1636 g Substanz gaben
0,2110 g Kohlendioxyd und
0,0298 g Wasser.

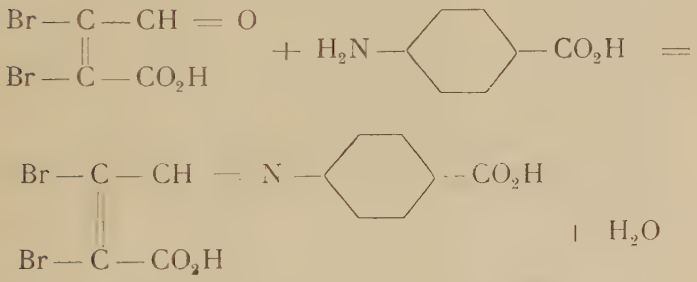
II. 0,1500 g Substanz gaben 5,8 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 771 mm Druck [1].

[1] Der Stickstoff wurde stets im Schiff'schen Apparat (Ber. d. D. chem. Ges. **13,** 885 [1880]) aufgefangen und sein Volumen direkt über der Kalilauge abgelesen. Die Tension der letzteren wurde den Tabellen von Wolff und Baumann (Berlin, Springer, 1886) entnommen.

III. 0,1560 g Substanz gaben
0,1562 g Silberbromid (nach Carius).

	Gefunden :			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{11}H_7O_4NBr_2$:
C	35,01	—	—	35,01 pCt
H	2,02	—	—	1,85 »
N	—	4,16	—	3,71 »
Br	—	—	42,61	42,44 »

Die Darstellungsart, die Zusammensetzung und das Verhalten der Substanz lässt keinen Zweifel darüber, dass sie im Sinne der Gleichung :



entstanden ist.

Die Verbindung ist demnach das in p-Stellung carboxylierte Anil der Mucobromsäure und dürfte am zweckmässigsten p-Carboxanilmucobromsäure benannt werden.

Zur Darstellung des Natriumsalzes wurde die Säure in Wasser suspendiert und mit verdünnter Sodalösung unter andauerndem Verreiben so lange ganz vorsichtig versetzt, bis eine völlige neutrale Lösung erzielt wurde. Diese wurde im Vakuum zur Trockne

verdampft und der Rückstand, der sich auf keine Weise krystallisieren liess, direkt der Analyse unterworfen. Hierbei wurde statt der erwarteten

10,92 % Na — 12,6 % Na

gefunden.

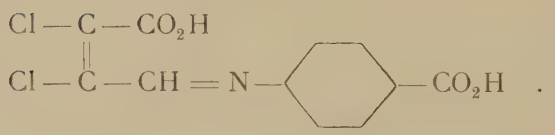
Der Überschuss an Natrium erklärt sich durch die bei der Mucobromsäure oft gemachte Erfahrung, dass alkalische Lösungen einen Teil des Broms leicht eliminieren. Dadurch erklärt sich auch, dass bei der Titration mehr als die berechnete Menge $^1/_{10}$ N-Kalilauge verbraucht wurde.

Die mit Sodalösung erhaltene, vollkommen neutrale Lösung des p-carboxanilmucobromsauren Natriums gibt mit

Eisenchlorid einen braunen Niederschlag,
Kupferacetat einen grünen Niederschlag,
Bleiacetat einen gelben Niederschlag.
Alkalische Erden geben keine Niederschläge.

Kondensation von p-Aminobenzoësäure mit Mucochlorsäure:

p-Carboxanilmucochlorsäure,



Bringt man die alkoholischen Lösungen von 1,4 g p-Aminobenzoësäure und 1,7 g Mucochlorsäure bei starker Kühlung (mit Eis und Kochsalz) zusammen,

so erhält man in glatter Reaktion ein fast farbloses Produkt. Bei unzureichender Kühlung geht die Reaktion oft weiter : Das Reaktionsprodukt färbt sich dabei gelb und lässt sich dann nur in der Art nahezu farblos erhalten, dass es durch Lösen in Äther von dem darin unlöslichen gelben Nebenprodukt befreit wird. Zu einem absolut farblosen Körper gelangt man, wenn man statt einem Mol.-Gewicht p-Aminobenzoësäure ein halbes auf dieselbe Menge Mucochlorsäure anwendet, unter sorgfältiger Kühlung arbeitet und zur Lösung nicht absoluten, sondern 93 %igen Alkohol benutzt. Das so erhaltene Produkt schmilzt bei etwa 205° unter Zersetzung. Es ist, wie das vorige in Alkohol und Äther löslich ; wässerige Alkalien und Alkalicarbonate lösen es ebenfalls mit der grössten Leichtigkeit.

Aus 0,7 g p-Aminobenzoësäure und 1,7 g Mucochlorsäure wurden 1,3 g reine Substanz, entsprechend 90 % der theoretisch möglichen Ausbeute erhalten. Zur Analyse wurde eine Substanzprobe verwendet, die durch Auflösung in Äther, Filtration und Konzentration dieser Lösung gereinigt worden war.

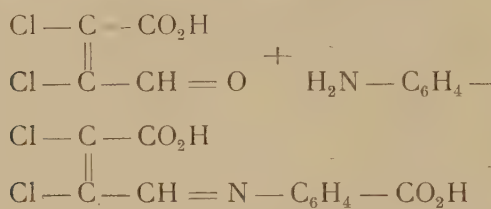
I. 0,1954 g Substanz gaben
0,3310 g Kohlendioxyd und
0,0477 g Wasser.

II. 0,2150 g Substanz gaben
9,2 ccm feuchten Stickstoff bei
26° und 751,2 mm Druck.

III. 0,1113 g Substanz gaben
0,1113 g Silberchlorid.

	Gefunden: I.	II.	III.	Berechnet für $C_{11}H_7O_4NCl_2$:
C	46,19	—	—	45,83 pCt
H	2,71	—	—	2,43 »
N	—	4,72	—	4,86 »
Cl	—	—	24,7	24,65 »

Der Analyse zufolge ist auch hier die Kondensation unter Wasseraustritt verlaufen:

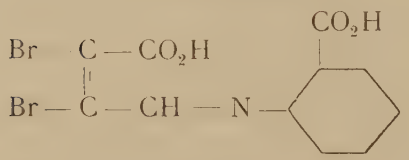


Versuche zur Darstellung reiner Salze blieben erfolglos aus demselben Grunde, der bei dem Bromanalogon angegeben wurde.

Die Fällungen mit den oben genannten Schwermetallsalz-Lösungen ähneln im Aussehen ganz denen beim analogen Bromderivat.

Kondensation der o-Aminobenzoësäure mit Mucobromsäure:

o-Carboxanilmucobromsäure,



wenn man die Lösungen von einem Mol.-Gewicht Mucobromsäure und $^1/_2$ Mol.-Gewicht Anthranilsäure in 93 %igem Alkohol bei starker Kühlung zusammenbringt. — Nach kurzer Zeit scheidet sich eine weisse Substanz aus, die sich aber bei längerem Stehen oder beim Herausnehmen aus der Kältemischung gelb färbt. — Um die Verbindung rein zu erhalten, musste sie rasch abfiltriert und durch Lösen in Äther in der oben (Seite 27) beschriebenen Weise gereinigt werden. Die gelbe Beimengung bleibt ungelöst. Die Menge derselben hängt ab von der Intensität der Kühlung und der Dauer der Einwirkung. Aus 2,6 g Mucobromsäure wurden 2,1 g Rohprodukt und daraus 1,4 g rein weisser Substanz erhalten. Dieselbe zersetzt sich bei etwa 178° und ist löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Analysen der im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz führten zu den für die erwartete o-Carboxanilmucobromsäure berechneten Zahlen:

I. 0,1614 g Substanz gaben
0,2087 g Kohlendioxyd und
0,0294 g Wasser.

II. 0,1800 g Substanz gaben
6,25 ccm feuchten Stickstoff bei
23° und 763,5 mm Druck.

III. 0,2387 g Substanz gaben
0,2388 g Silberbromid.

	Gefunden :			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{11}H_7NO_4Br_2$:
C	35,26	—	—	35,01 pCt
H	2,02	—	—	1,85 »
N	—	3,95	—	3,71 »
Br	—	—	42,57	42,44 »

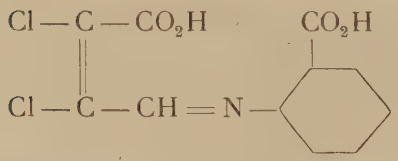
Dass die vorliegende Substanz ebenfalls eine zweibasische Säure ist, wurde durch Titration festgestellt, die, wie beim p-Analogon beschrieben, verlief.

Die Reindarstellung von festen Metallsalzen liess sich leider auch hier nicht durchführen.

Die neutralen Lösungen geben mit Schwermetallsalzlösungen den oben beschriebenen ähnliche Fällungen.

Kondensation von o-Aminobenzoësäure und Mucochlorsäure :

o-Carboxanilmucochlorsäure.



Bei der Kondensation von Anthranilsäure mit Mucochlorsäure ist besonders sorgfältiges Innehalten der oben geschilderten Arbeitsbedingungen erforderlich. Man erhält zwar eine fast quantitative Ausbeute an Rohprodukt, doch gehen davon nur etwa 50 % in die ätherische Lösung. Der Rest besteht aus kompli-

zierteren Kondensationsprodukten, die sich bei höherer Temperatur aus diesen Ausgangsmaterialien ausschliesslich bilden und später (S. 48 u. 60) besprochen werden sollen. Rein weiss ist die Substanz überhaupt schwer erhältlich. Sie schmilzt unter Zersetzung bei etwa 175°-178°, löst sich in Äther und Alkohol und besitzt, wie ihre Löslichkeit in kalter Sodalösung beweist, Säurecharakter. Auch in diesem Falle liess sich das entstandene Natriumsalz in einheitlichem Zustande nicht isolieren. Die Fällungen der neutralen Lösungen des Natriumsalzes mit Schwermetallsalzen gleichen im Aussehen den auf Seite 26 beschriebenen. — Die durch Verdunsten der ätherischen Lösung erhaltene bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum getrocknete Substanz führte bei der Analyse zu folgenden Zahlen :

I. 0,1932 g Substanz gaben
0,3267 g Kohlendioxyd und
0,0482 g Wasser.

II. 0,2429 g Substanz gaben
10,2 ccm feuchten Stickstoff bei
18° und 768,9 mm Druck.

III. 0,1564 g Substanz gaben
0,1539 g Silberchlorid.

	Gefunden :			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{11}H_7O_4NCl$:
C	46,17	—	—	45,83 pCt
H	2,7	—	—	2,43 »
N	—	4,93	—	4,86 »
Cl	—	—	24,65	24,65 »

Aus diesen einfachen Kondensationsprodukten ist das verschiedene Verhalten der Mucobromsäure und Mucochlorsäure schon vollkommen ersichtlich. — Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass die Mucochlorsäure viel reaktionsfähiger als ihr Bromanalogon ist, weshalb bei ersterer die Reaktionsprodukte schwieriger rein zu erhalten sind. Man muss bei dem Chlorderivat möglich niedrige Temperaturen anwenden. Auch empfiehlt es sich, dabei nicht absoluten, sondern 93 %igen Alkohol zu benutzen. Auch hinsichtlich der Aminobenzoësäuren bemerkt man Verschiedenheiten. Bei der p-Säure geht die Kondensation ganz glatt vor sich, während sich bei der o-Säure selbst dann eine grosse Menge von Nebenprodukten bildet, wenn die Reaktion dadurch gemildert wird, dass man sie bei niedriger Temperatur und in wässerig-alkoholischer Lösung verlaufen lässt. Bei der Metaaminobenzoësäure gelingt die analoge Kondensation mit je einem Molekül Mucobromsäure oder Mucochlorsäure überhaupt nicht; es treten vielmehr immer zwei Moleküle m-Aminobenzoësäure in Reaktion, indem gleichzeitig ein Halogenatom durch den Rest

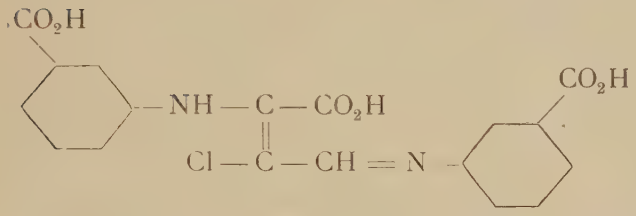
$$— HN — C_6H_4 — CO_2H$$

ersetzt wird.

Wir besprechen zunächst die Kondensation mit der Mucochlorsäure, weil diese ausführlicher untersucht worden ist.

Kondensation von m-Aminobenzoësäure mit Mucochlorsäure :

β-Anilido-α-Chloracroleïn-anilid-tricarbonsäure.



Wenn man 1,7 g (1 Mol.-Gew.) Mucochlorsäure und 2,7 g (1 Mol.-Gew.) m-Aminobenzoësäure in absolutem Alkohol löst, die erkalteten, klaren Lösungen zusammengiesst und das Gemisch einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen lässt, so färbt es sich tief gelb ; es scheidet sich aber nichts aus. Man versetzt nun die Lösung mit so viel Wasser, dass eben eine leichte Trübung entsteht, die in eine reichliche Ausscheidung langer, gelber Nadeln übergeht, wenn die Lösung einige Zeit im Eisschrank sich selbst überlassen wird. Die Nadeln werden abfiltriert und bis zum Verschwinden der Salzsäurereaktion ausgewaschen. Will man sie aus Alkohol umkrystallisieren, so darf man die Lösung nicht über 40° erwärmen, da sonst eine Zersetzung der Substanz (Kohlendioxyd-Abspaltung) eintritt. Die alkoholische Lösung wird dann stark abgekühlt, wobei sich die Substanz fast vollständig ausscheidet, so dass durch Wasserzusatz keine Fällung mehr entsteht. Auf diese Weise wurden aus den oben angegebenen Mengen der Ausgangsmaterialien 3,5 g des reinen Kondensationsproduktes, d. h.

85 % der theoretischen Ausbeute erhalten. Es ist in Alkohol und Aceton schwer löslich, in Wasser, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol selbst in der Hitze unlöslich.

Von Eisessig wird es zwar beim Kochen gelöst, jedoch unter Abspaltung von Kohlendioxyd; von verdünnten Mineralsäuren wird es nicht aufgenommen, wohl aber von verdünnter, kalter Sodalösung. Die vorliegende Verbindung zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt; sie schmilzt zwischen 165° und 185° unter Braunwerden; bei 200°-205° tritt eine vollkommene Zersetzung ein.

Die mit verdünntem Alkohol (von 50 %) gut ausgewaschene Substanz, welche sich als hygroskopisch erwies, wurde im Vakuum über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknet und analysiert:

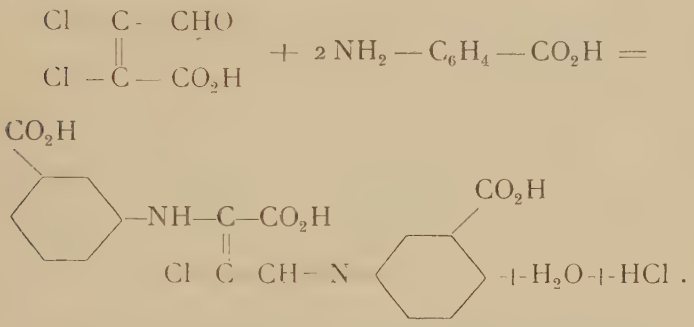
I. 0,1162 g Substanz gaben
0,2372 g Kohlendioxyd und
0,0395 g Wasser.

II. 0,2726 g Substanz gaben
17,2 ccm feuchten Stickstoff bei 17,5° und 763,7 mm Druck.

III. 0,1862 g Substanz gaben
0,0705 g Silberchlorid.

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{18}H_{13}O_6N_2Cl$:
C	55,79	—	—	55,59 pCt
H	3,78	—	—	3,34 »
N	—	7,37	—	7,2 »
Cl	—	—	9,34	9,14 »

Nach der Entstehungsweise und der Zusammensetzung des Produktes ist man berechtigt, den Kondensationsverlauf folgendermassen zu formulieren:

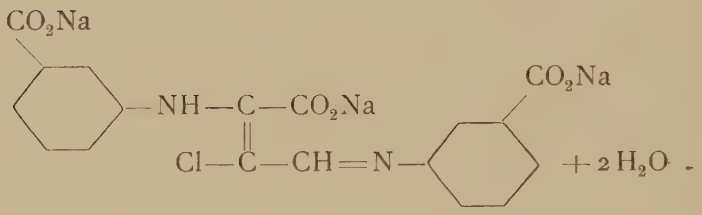


Die Annahme, dass das am α-Kohlenstoffatom der Mucochlorsäure befindliche Halogenatom durch einen m-Aminobenzoësäurerest ausgetauscht ist, stützt sich darauf, dass Hill und Stevens bei der Entstehung der Mucophenoxybromsäure (aus Mucobromsäure und Phenolkalium) den Ersatz des gleichen Bromatoms experimentell äusserst wahrscheinlich gemacht haben (vergl. die Einleitung Seite 16). Die vorliegende Säure wird als β-Anilido-α-Chloracroleïn-anilid-tricarbonsäure bezeichnet, um ihren Namen mit dem des später zu beschreibenden Kohlendioxyd-Abspaltungsproduktes in einen übersichtlichen Zusammenhang zu bringen. Die mit Sodalösung erhaltene neutrale Lösung dieser Säure gab mit

Silbernitratlösung eine gelbe gelatinöse Fällung,
Eisenchloridlösung eine gelbbraune Fällung,
Quecksilberchloridlösung eine hellgelbe Fällung,
Kupferacetatlösung eine grüne Fällung.

Mit Calcium-, Barium- und Strontiumsalzlösungen entstanden nach einiger Zeit gelbe, krystallinische Niederschläge von inkonstanter Zusammensetzung.

Natriumsalz,



Einige Gramme der Säure wurden mit verdünnter Sodalösung verrieben, so dass ein Teil der Säure noch ungelöst blieb. Von diesem wurde die schwach saure Lösung abfiltriert und im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockene eingedunstet, nachdem sie noch mit verdünnter Sodalösung genau neutralisiert worden war. Es hinterblieb eine braungelbe, spröde, fächerartig zersplitterte Masse, die direkt analysiert wurde, da sie sich nicht umkrystallisieren liess. Es erwies sich, dass das auf diese Weise erhaltene Natriumsalz zwei Moleküle Krystallwasser enthielt, welche es bei 110° verlor :

0,2145 g Substanz ergaben
0,0167 g Verlust.

Gefunden :	Berechnet für $C_{18}H_{10}N_2O_6ClNa_3 + 2\ H_2O$:
H_2O 7,59 %	H_2O 7,34 %

Natriumbestimmung :

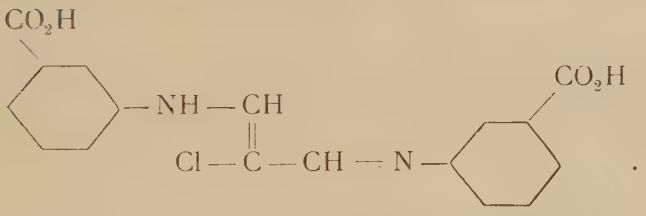
0,1978 g der wasserfreien Substanz ergaben
0,0888 g Natriumsulfat.

Gefunden :	Berechnet für $C_{18}H_{10}N_2O_6ClNa_3$:
Na 14,6 %	Na 15,1 %

Das Salz ist äusserst leicht löslich in Wasser und daraus mit Alkohol nicht fällbar.

Abspaltung von Kohlendioxyd :

β-Anilido-α-Chloracroleïn-anilid-m-dicarbonsäure.



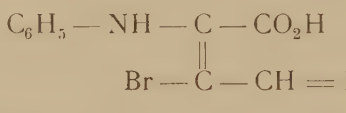
Auf 100-110° erhitzt, verliert die eben beschriebene Säure quantitativ ein Molekül Kohlendioxyd :

0,2473 g Substanz verloren
0,0255 g

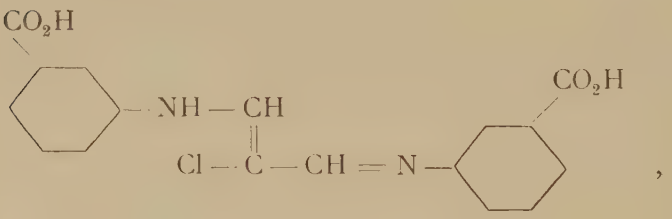
Gefunden :	Berechnet für $C_{18}H_{13}O_6N_2Cl$:
Verlust 10,31 %	10,83 %

Das hinterbleibende Produkt ist noch in Sodalösung löslich, ebenso in Alkohol, aus dem es beim Erkalten

der Lösung in gelben Nädelchen auskrystallisiert. In Äther und Wasser sind dieselben unlöslich. Salpetersäure löst sie anscheinend unzersetzt auf. Der Zersetzungspunkt ist derselbe, wie bei der vorstehend beschriebenen Substanz. Da die m-Aminobenzoësäure gegen Hitze so beständig ist, dass sie sogar zum Teil unzersetzt sublimiert, wird man nicht fehlgehen, wenn man annimmt, dass es der Mucochlorsäurerest ist, welcher das Kohlendioxyd abgiebt. Diese Annahme wird weiter gestützt durch den Befund von Simonis, dass die Anilmucoanilidobromsäure (aus Anilin und Mucobromsäure),



gleichfalls sehr leicht Kohlendioxyd abspaltet, das in diesem Falle ja nur dem Mucobromsäurerest entstammen kann. Die obige Verbindung besitzt demnach die Formel



welche durch die Analyse bestätigt wird.

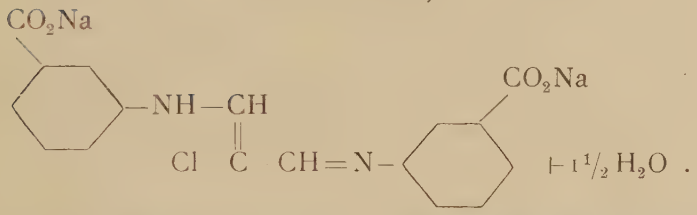
1. 0,1670 g Substanz gaben
   0,3607 g Kohlendioxyd und
   0,0698 g Wasser.

II. 0,1783 g Substanz gaben 12,3 ccm feuchten Stickstoff bei 20°C und 760,5 mm Druck.

III. 0,2071 g Substanz gaben 0,0845 g Silberchlorid.

	Gefunden :			Berechnet für $C_{17}H_{13}N_2O_4Cl$:
	I.	II.	III.	
C	58,91	—	—	59,21 pCt
H	4,18	—	—	3,78 »
N	—	7,94	—	8,1 »
Cl	—	—	10,09	10,30 »

Natriumsalz,



$+ 1\frac{1}{2} H_2O$.

Das Natriumsalz wurde in genau derselben Weise wie das vorige dargestellt und, da es sich ebenfalls nicht umkrystallisieren liess, direkt analysiert. Es bildet eine gelbe, krystallinische Masse, die, im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, $1\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser enthält.

0,2220 g Substanz verloren bei 115°.
0,0147 g

Gefunden :	Berechnet für $C_{17}H_{11}O_4N_2ClNa_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$:
6,62 %	6,5 % Wasser.

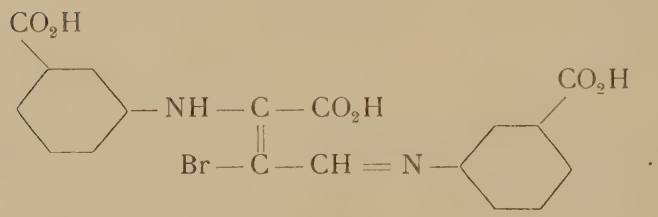
Natriumbestimmung :

0,2073 g der krystall wasserfreien Substanz gaben
0,0741 g Natriumsulfat.

Gefunden :	Berechnet für $C_{11}H_{11}O_4N_2ClNa_2$:
Na 11,60 %	11,87 %

Kondensation von m-Aminobenzoësäure und Mucobromsäure :

β-Anilido-α-Brom-acroleïnanilid-tricarbonsäure,



Die Reaktion zwischen m-Aminobenzoësäure und Mucobromsäure derart zu leiten, dass zunächst nur die Aldehydgruppe in Reaktion träte, gelang nicht. Stets wurde dabei auch ein Bromatom durch den m-Aminobenzoësäurerest ersetzt. Nach dem Zusammengiessen alkoholischer Lösungen von äquimolekularen Mengen der Ausgangsmaterialien färbt sich das Gemisch schwach gelb ; doch scheiden sich selbst bei längerem Stehen keine Krystalle aus. Wird aber zur Lösung Wasser bis zur Trübung hinzugegeben, so krystallisieren allmählich gelbe Nädelchen aus, die dem analogen Chlorprodukt im Aussehen, im Ver-

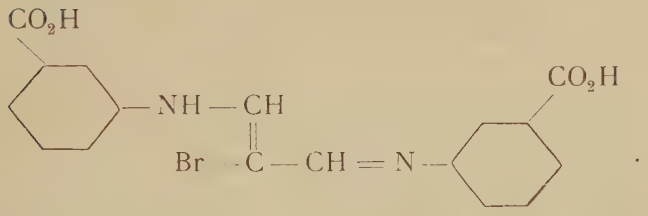
halten und den Löslichkeitsverhältnissen gleichen. Bei 205° beginnen sie sich zu bräunen, schwärzen sich dann, backen bei etwa 245° zusammen und schmelzen schliesslich zwischen 250 und 263° unter Gasentwickelung. Analyse der im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz :

0,1971 g Substanz gaben
0,0841 g Silberbromid.

Gefunden :	Berechnet für $C_{18}H_{13}O_6N_2Br$:
Br 18,11	Br 18,47 pCt

Abspaltung von Kohlendioxyd :

β-Anilido-α-Brom-acroleïnanilid-m-dicarbonsäure.



Beim Erhitzen auf 115°-120° verliert das obige Kondensationsprodukt quantitativ ein Molekül Kohlendioxyd :

0,2515 g Substanz ergaben
0,0247 g Verlust.

Gefunden :	Berechnet für $C_{18}H_{13}O_6N_2Br - CO_2$:
Verlust 9,82	10,16 pCt

Der gelbe Erhitzungsrückstand besitzt ohne weitere Reinigung die erwartete Zusammensetzung :

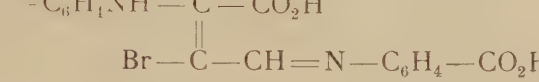
0,2250 g Substanz gaben
0,1085 g Silberbromid.

Gefunden :	Berechnet für $C_{17}H_{13}O_4N_2Br$:
Br 20,52	20,56 pCt

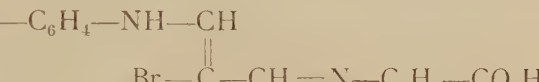
Danach erweist sich die Substanz, als vollständig analog der oben beschriebenen Dicarbonsäure (aus der β-Anilido-α-Chlor-acrolein-anilid-tricarbonsäure), der sie auch im Verhalten durchaus gleicht. Da sie nur schwer in grösserer Menge zu erhalten ist, wurde auf ihr spezielles Studium verzichtet.

Bei der Kondensation der o- und der p-Aminobenzoësäuren mit Mucobromsäure oder Mucochlorsäure bilden sich wie schon Seite 27 erwähnt wurde, gelbe Nebenprodukte und zwar um so mehr, je höher die Temperatur ist, bei der die Reaktion verläuft. Es lag daher nahe, die Reaktion absichtlich bei höherer Temperatur, nämlich in siedendem Alkohol vor sich gehen zu lassen, um die gelben Produkte in reinerem Zustande und grösserer Menge zu erhalten und sie näher studieren zu können. Bei der Durchführung dieser Versuche ergab sich, wie unten ausführlicher gezeigt werden soll, dass wenigstens die o-Aminobenzoësäure in der Hitze ähnlich wie die m-Amino-

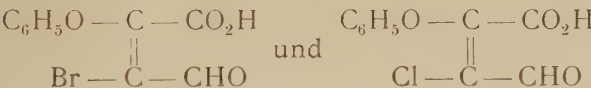
benzoësäure in der Kälte reagiert, nämlich unter Bildung von Dianilidotricarbonsäuren, z. B.



welche aber bei der hohen Temperatur Kohlendioxyd abspalten :



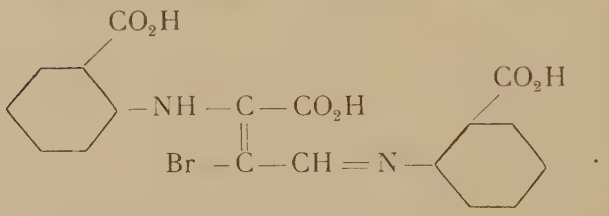
Um nun zunächst die primären Reaktionsprodukte (Schema I) zu fassen, wurde ein Umweg eingeschlagen, indem nicht die Mucobrom-, bezw. Mucochlorsäure, sondern die Mucophenoxybrom-, bezw. -chlorsäuren,



der Einwirkung der o- und p-Aminobenzoësäure in der Kälte unterworfen wurden. Da nämlich in diesen Phenoxysäuren die Gruppe C_6H_5O — noch leichter beweglich ist als das entsprechende Halogenatom in der Mucobrom- bezw. -chlorsäure, so war zu hoffen, dass der Austausch dieser Phenoxygruppe durch den Rest $CO_2H - C_6H_4 - NH$ — sich vollziehen würde ohne gleichzeitige Abspaltung von Kohlendioxyd. Diese Vermutung hat der Versuch bestätigt.

Kondensation von Mucophenoxybromsäure mit Anthranilsäure:

β-Anilido-α-brom-acroleïn-anilidtricarbonsäure.



Es wurden zwei Mol.-Gewichte Anthranilsäure und ein Mol.-Gewicht Mucophenoxybromsäure in absolutem Alkohol gelöst und unter starker Kühlung zusammengebracht. Die klare Lösung färbte sich momentan tief gelb und nach einigen Minuten erstarrte die ganze Masse zu einem gelben, stark nach Phenol riechenden, krystallinischen Brei. Dieser wurde abfiltriert und zunächst mit verdünntem Alkohol, dann bis zum Verschwinden der Phenolreaktion mit Wasser gewaschen, über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet und der Analyse unterworfen.

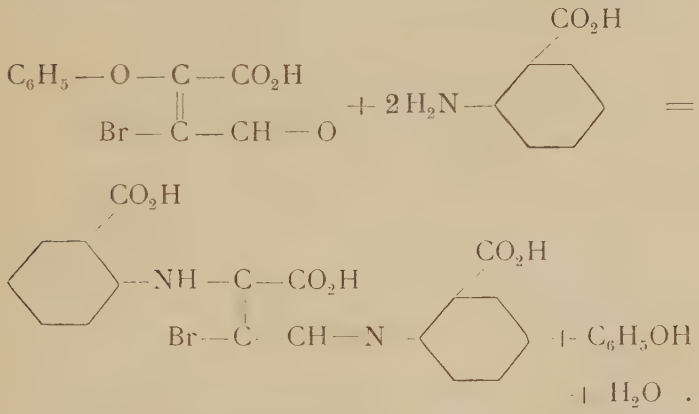
I. 0,1977 g Substanz gaben
0,3596 g Kohlendioxyd und
0,0578 g Wasser.

II. 0,1841 g Substanz gaben
10,6 ccm feuchten Stickstoff bei 19,5° und 760,3 mm Druck.

III. 0,1773 g Substanz gaben
0,0755 g Silberbromid.

	Gefunden :			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{18}H_{13}O_6N_2Br$:
C	49,60	—	—	49,88 pCt
H	3,24	—	—	3,00 »
N	—	6,61	—	6,45 »
Br	—	—	18,12	18,47 »

Die Analyse zeigt, dass bei der Kondensation Aminosäurereste an Stelle der Gruppe C_6H_5O — und eines Sauerstoffatoms eingetreten sind, wonach man den Reaktionsverlauf folgendermassen formulieren kann :



Die entstandene Tricarbonsäure hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Sie schwärzt sich schon bei etwa 200° und schmilzt dann unter Zersetzung bei 241-243°. In Alkohol und Äther ist sie unlöslich, während sie sich in kochendem Eisessig zwar langsam löst, dabei jedoch Kohlendioxyd verliert. Konzentrierte Schwefelsäure löst diese Verbindung unter Rotfärbung. Von

Ätzalkalilaugen und Ammoniakwasser wird die Substanz leicht aufgenommen. — Die neutrale alkalische Lösung gibt mit

Bleiacetatlösung eine gelbe Fällung,

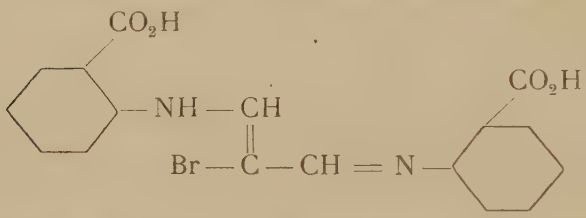
Silbernitratlösung eine hellgelbe Fällung,

Bariumchloridlösung eine kanariengelbe Fällung.

In ziemlich konzentrierter Sodalösung ist die Tricarbonsäure gleichfalls löslich. Die klare Lösung scheidet aber nach kurzer Zeit einen gelben Körper aus, der in reinem Wasser unlöslich ist und wider Erwarten nicht das Natriumsalz vorstellt. Er enthält nämlich nur 1,82 % Na, während das Trinatriumsalz 15,1 % Na enthalten sollte.

Abspaltung von Kohlendioxyd:

β-Anilido-α-brom-acroleïn-anilid-o-dicarbonsäure,



Bei 110° verliert die oben beschriebene Tricarbonsäure, dem m-Isomeren ähnlich, quantitativ ein Molekül Kohlendioxyd:

0,2162 g Substanz ergaben
0,0215 g Verlust.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{13}O_6N_2Br - CO_2$:
Verlust 9,94	10,1 pCt

Ist man von reiner Tricarbonsäure ausgegangen, so besitzt der Rückstand sofort die Zusammensetzung der zu erwartenden Dicarbonsäure (Analyse III). Bequemer gelangt man aber zu einer reinen Dicarbonsäure, wenn man die Tricarbonsäure so lange mit Eisessig kocht, bis sie sich löst, und die entstandene Lösung erkalten lässt. Dann scheidet sich das Kohlensäureabspaltungsprodukt in langen, kanariengelben Nadeln aus, die zur Analyse (I und II) bei 120° getrocknet wurden.

I. 0,1668 g Substanz gaben
0,3209 g Kohlendioxyd und
0,0557 g Wasser.

II. 0,1254 g Substanz gaben 7,7 ccm feuchten Stickstoff bei 24,5° und 765 mm Druck.

III. 0,1648 g Substanz gaben
0,0802 g Silberbromid.

	Gefunden :			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{17}H_{13}O_4N_2Br$:
C	52,46	—	—	52,44 pCt
H	3,7	—	—	3,34 »
N	—	6,95	—	7,19 »
Br	—	—	20,7	20,51 »

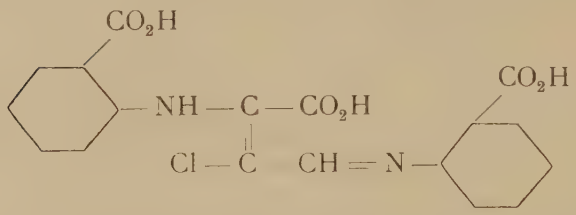
Die Dicarbonsäure schmilzt bei 241-244° unter Zersetzung (nach vorheriger Dunkelfärbung), ganz wie die Tricarbonsäure, die ja schon bei 110° in die Dicarbonsäure übergeht. Sie ist gleichfalls nur in kon-

zentrierter Sodalösung löslich. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie ohne Rotfärbung gelöst. Ihre neutrale Lösung in Natronlauge gibt mit

Kupferacetatlösung eine schmutziggelbe Fällung,
Bleiacetatlösung eine weissgelbe Fällung,
Eisenchloridlösung eine rotbraune Fällung.

Kondensation von Anthranilsäure mit Mucophenoxychlorsäure:

β-Anilido-α-chlor-acroleïn-anilid-tricarbonsäure,



Die Mucophenoxychlorsäure gibt unter denselben Bedingungen wie ihr Brom-Analogon mit der Anthranilsäure eine gelbe Verbindung. Die Reaktion verläuft indessen hier viel energischer, und die Ausscheidung des Produktes beginnt fast momentan nach dem Zusammengiessen der mit Eis und Kochsalz gekühlten absolut-alkoholischen Lösungen.

Auch hier geht die Reaktion unter Phenol- und Wasseraustritt vor sich und liefert eine fast quantitative Ausbeute. Das krystallinische Produkt ist wieder in Alkohol, Äther und Wasser unlöslich, kann daher durch Digerieren mit diesen Lösungsmitteln (bei gewöhnlicher Temperatur) leicht von den etwaigen

Beimengungen getrennt werden. Die im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen :

I. 0,2674 g Substanz gaben
0,5438 g Kohlendioxyd und
0,0976 g Wasser.

II. 0,2403 g Substanz gaben 15,6 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 715,5 mm Druck.

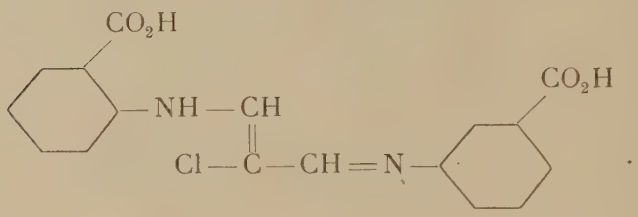
III. 0,2072 g Substanz gaben
0,0773 g Silberchlorid.

	Gefunden :			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{18}H_{13}O_6N_2Cl$:
C	55,47	—	—	55,59 pCt
H	3,64	—	—	3,34 »
N	—	7,08	—	7,2 »
Cl	—	—	9,22	9,14 »

Die Verbindung zersetzt sich unter Gasentwickelung zwischen 250 und 253°. Sie löst sich leicht in verdünnten Alkalien wie auch in Ammoniak. In kochendem Eisessig löst sie sich unter Abspaltung von einem Molekül Kohlendioxyd. Die Niederschläge mit Schwermetalllösungen sind denen aus dem obigen Bromanalogon vollkommen ähnlich.

Abspaltung von Kohlendioxyd:

β-Anilido-α-chlor-acroleïn-anilid-o-dicarbonsäure,



Beim Erhitzen auf 100-110° verliert auch diese Substanz quantitativ ein Molekül Kohlendioxyd. Auch hier ist es zweckmässiger, die Kohlensäureabspaltung durch Umkrystallisieren aus kochendem Eisessig zu bewirken, weil dann die Substanz in schönen, gelben Nadeln vollkommen einheitlich ausfällt. Sie schmelzen wie die Substanz, aus der sie entstanden sind, bei 251-253°. Ihr Verhalten ist vollkommen analog dem der β-Anilido-αBrom-acroleïn-anilid-o-dicarbonsäure.

Analysen der durch Kochen mit Eisessig erhaltenen, bei 120° getrockneten Substanz:

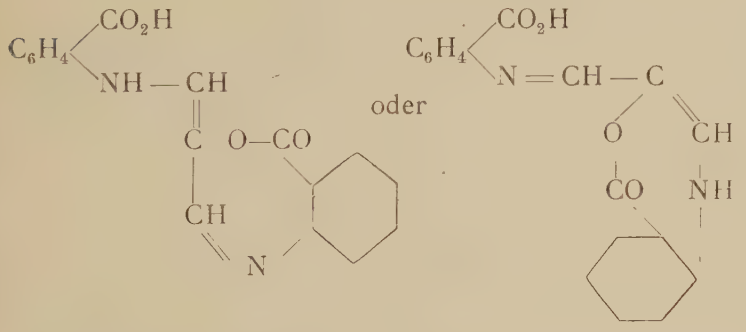
I. 0,2340 g Substanz gaben
0,5081 g Kohlendioxyd und
0,0845 g Wasser.

II. 0,2406 g Substanz gaben 17,9 ccm feuchten Stickstoff bei 15,5° und 715,5 mm Druck.

III. 0,1904 g Substanz gaben
0,0780 g Silberchlorid.

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{17}H_{13}O_4N_2Cl$:
C	59,40	—	—	59,21 pCt
H	4,03	—	—	3,78 »
N	—	8,21	—	8,13 »
Cl	—	—	10,13	10,30 »

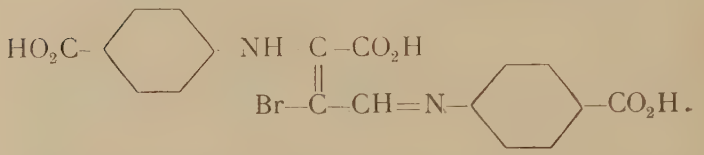
Diese, wie übrigens auch die vorigen Substanzen sind auf ihr chemisches Verhalten nach verschiedenen Richtungen hin untersucht worden. Da positive Resultate nicht erzielt wurden, soll auf die Beschreibung der Einzelheiten der Versuche verzichtet werden. Nur beispielsweise sei erwähnt, dass versucht wurde, an der obigen Substanz durch längeres Kochen mit Wasser und Silberoxyd einen Ringschluss unter Abspaltung von Salzsäure herbeizuführen, nach dem Schema



Doch blieb die Substanz unverändert.

Kondensation von p-Aminobenzoësäure mit Mucophenoxybromsäure :

β-Anilido-α-Bromacroleïn-anilid-tricarbonsäure,



Bei dieser Kondensation stellten sich auch kleine Unterschiede in dem Verhalten der p-Aminobenzoësäure und der Anthranilsäure heraus, da erstere wieder viel träger reagierte und das gebildete Kondensationsprodukt erst nach einiger Zeit auskrystallisierte. Auch dieses Produkt ist, abweichend von der entsprechenden m-Verbindung, in Alkohol und Äther unlöslich. Es wurde daher, ähnlich dem vorigen, zuerst mit Alkohol, dann bis zum Veschwinden der Phenolreaktion mit Wasser, dann wieder mit Alkohol und Äther gewaschen und lieferte nach dem Trocknen im Vakuum folgende Analysenzahlen ;

I. 0,3622 g Substanz gaben
0,6580 g Kohlendioxyd und
0,1060 g Wasser.

II. 0,1845 g Substanz gaben 10,7 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 760 mm Druck.

III. 0,2048 g Substanz gaben
0,0911 g Silberbromid.

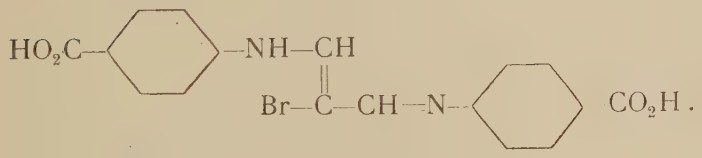
	Gefunden :			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{18}H_{13}O_6N_2Br$:
C	49,55	—	—	49,88 pCt
H	3,25	—	—	3,00 »
N	—	6,72	—	6,45 »
Br	—	—	18,2	18,47 »

Beim Erhitzen zersetzt sich die Verbindung. Bei 110°-140° verliert sie Kohlendioxyd, bei 205° fängt sie an sich zu bräunen, wird bei 240° ganz schwarz, schmilzt aber noch nicht bei 280°. Sie ist leicht löslich in Ammoniak und in Sodalösung. In Eisessig löst sie sich schwer bei andauerndem Kochen und scheidet sich als eine Mischung von Tricarbonsäure und Dicarbonsäure beim Erkalten wieder aus. — Konzentrierte Schwefelsäure löst die Tricarbonsäure unter Rotfärbung. Die neutrale Lösung der Säure in Alkalien gibt mit :

Kupferacetat-Lösung eine schmutziggelbe Fällung,
Bleiacetat-Lösung eine gelbe Fällung,
Bariumchlorid-Lösung eine gelbe flockige Fällung.

Abspaltung von Kohlendioxyd :

β-Anilido-α-Brom-acroleïn-p-dicarbonsäure,



Bei längerem Erhitzen der eben beschriebenen Substanz auf 110°-130° verliert auch sie ein Molekül

Kohlendioxyd. Die entstehende Verbindung besitzt die gleiche orangegelbe Farbe und dieselben Löslichkeitsverhältnisse, wie der vorige Körper und gibt mit Schwermetallsalzlösungen ganz ähnliche Fällungen. Auch der Zersetzungspunkt der neuen Substanz ist der gleiche — über 280°.

Dieselbe wurde direkt analysiert :

I. 0,1801 g Substanz gaben
0,3447 g Kohlendioxyd und
0,0612 g Wasser.

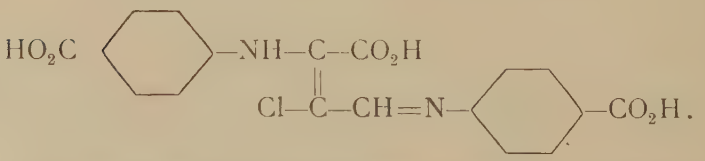
II. 0,1771 g Substanz gaben 10,8 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 763,5 mm Druck.

III. 0,1796 g Substanz gaben
0,0855 g Silberbromid.

	Gefunden :			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{17}H_{13}O_4N_2Br$:
C	52,18°	—	—	52,44 pCt
H	3,77	—	—	3,34 »
N	—	6,94	—	7,19 »
Br	—	—	20,25	20,51 »

Kondensation von p-Aminobenzoësäure mit Mucophenoxychlorsäure :

β-Anilido-α-Chlor-acroleïn-anilid-tricarbonsäure,



Bei der Mucophenoxychlorsäure verläuft die Reaktion etwas energischer als beim Bromanalogon, aber

auch hier dauert es einige Stunden, bis sie beendigt ist.

Das gelbe Produkt wird auf ganz dieselbe Weise gereinigt, wie die entsprechende Bromverbindung (Seite 52), der es auch in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften zum Verwechseln ähnelt. Beim Erhitzen verliert es bei etwa 120° ein Molekül Kohlendioxyd, bei 220° wird es braun, bei 240° fast schwarz und zwischen 245° und 250° schmilzt es unter Gasentwicklung.

I. 0,3334 g Substanz gaben
0,6834 g Kohlendioxyd und
0,1097 g Wasser.

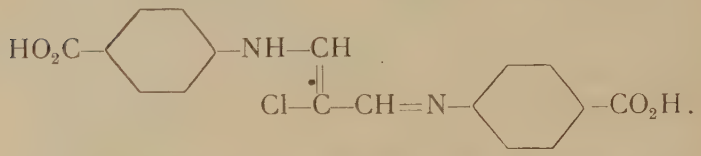
II. 0,2403 g Substanz gaben 15,6 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 716 mm Druck.

III. 0,2506 g Substanz gaben
0,0920 g Silberchlorid.

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{18}H_{13}O_6N_2Cl$:
C	55,89	—	—	55,59 pCt
H	3,65	—	—	3,34 »
N	—	7,10	—	7,20 »
Cl	—	—	9,08	9,14 »

Abspaltung von Kohlendioxyd:

β-Anilido-α-chlor-acroleïn-anilid-p-dicarbonsäure,



Auf 120°-130° erhitzt, verliert die vorstehende Tricarbonsäure quantitativ ein Molekül Kohlendioxyd.

0,3560 g Substanz gaben
0,0403 g Verlust.

Gefunden :	Berechnet für $C_{18}H_{13}O_6N_2Cl - CO_2$:
Verlust 11,23	11,32 pCt

Wie alle früher beschriebenen, durch Kohlendioxyd-Abspaltung entstandenen Produkte besitzt auch das vorliegende die äusseren Eigenschaften der Verbindung, aus der es entstanden ist, zeigt das gleiche Verhalten beim Schmelzen zwischen 245 und 250°. Der Erhitzungsrückstand wurde wieder direkt analysiert, da er sich als nicht umkrystallisierbar erwies.

I. 0,3080 g Substanz gaben 22,2 ccm feuchten Stickstoff bei 14,5° und 715 mm Druck.

II. 0,2450 g Substanz gaben
0,0992 Silberchlorid.

	Gefunden :		Berechnet für
	I.	II.	$C_{17}H_{11}O_4N_2Cl$:
N	7,98	—	8,13 pCt
Cl	—	10,03	10,30 »

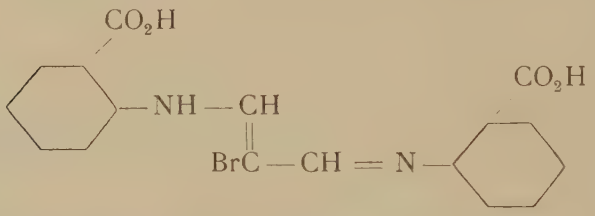
II. TEIL.

Kondensationen in der Wärme.

Während die früher beschriebenen Reaktionen zwischen den drei Aminobenzoësäuren einerseits und der Mucobromsäure, bezw. Mucochlorsäure andererseits im Ganzen einen übereinstimmenden Verlauf zeigten, wenn sie in der Kälte ausgeführt wurden, erwies sich, dass die Kondensationen zwischen den gleichen Komponenten in der Wärme nicht untereinander übereinstimmten und sich von den in der Kälte ausgeführten Reaktionen unterschieden. Es hat sich nämlich gezeigt, wie vorgreifend bemerkt werden soll, dass o-Aminobenzoësäure auf Mucobromsäure und Mucochlorsäure in der Hitze ganz so reagiert, wie auf die Mucophenoxysäuren, aber unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlendioxyd, indem also die auf Seite 50 und 53 beschriebenen Produkte entstehen. Die m-Aminobenzoësäure lieferte nicht einheitliche Reaktionsgemische, die in ihre Komponenten zu zerlegen leider nicht gelang. Die p-Aminobenzoësäure ergab zwar einheitliche Produkte, deren Konstitution aber sich bisher trotz vieler Versuche nicht aufklären liess.

Kondensation von o-Aminobenzoësäure mit Mucobromsäure.

Die Kondensation wurde in der Art durchgeführt, dass die absolut-alkoholischen Lösungen der Komponenten gemischt und zum Sieden erhitzt wurden. Die beim Erkalten auskrystallisierenden Nadeln wurden aus Eisessig umkrystallisiert und erwiesen sich dann mit der schon beschriebenen β-Anilido-α-brom-acroleïn-anilid-o-dicarbonsäure,



identisch, was durch direkten Vergleich beider Substanzen gefunden und durch die Analyse bestätigt wurde :

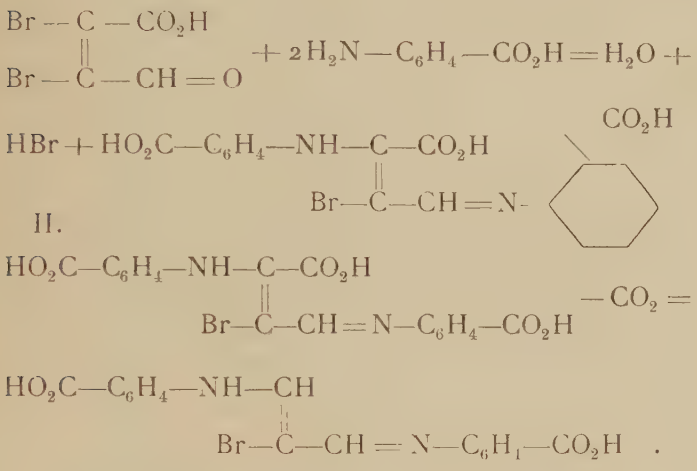
I. 0,3026 g Substanz gaben 19,8 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 724 mm Druck.

II. 0,2001 g Substanz gaben 0,0980 g Silberbromid.

	Gefunden :		Berechnet für
	I.	II.	$C_{17}H_{13}O_4N_2Br$:
N	7,29	—	7,19 pCt
Br	—	20,4	20,51 »

Die Reaktion ist höchst wahrscheinlich in zwei Phasen verlaufen entsprechend den Gleichungen :

I.



II.

Der abgespaltene Bromwasserstoff konnte in der alkoholischen Mutterlauge und das entweichende Kohlendioxyd während der Reaktion qualitativ nachgewiesen werden.

Ammoniumsalz.

Die auf dem obigen Wege (in der Hitze) erhaltene, besonders gut krystallisierende Säure wurde benutzt, um ihr Verhalten bei der Salzbildung zu studieren. In eine absolut-alkoholische Suspension der Säure wurde bei gewöhnlicher Temperatur trockenes Ammoniak-Gas eingeleitet, bis eine ganz farblose, klare Lösung entstanden war. Dieselbe schied im Vakuum über Schwefelsäure nach dem Verdunsten des Ammo-

niaks eine gelbe Verbindung in gut ausgebildeten, flachen Nadeln aus, die bei der Analyse die Zusammensetzung eines Monoammoniumsalzes ergaben :

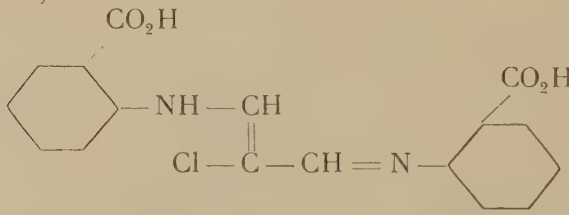
0,2009 g Substanz gaben 18 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 765 mm Druck.

Gefunden :	Berechnet für $C_{17}H_{13}O_4N_2BrNH_3$:
N 10,39	10,31 pCt

Übergiesst man das vorliegende Salz mit einer geringen Menge kalten Wassers, so löst es sich im ersten Augenblick klar auf ; bald aber trübt sich die Lösung, indem sich unter hydrolytischer Dissociation des Salzes die in Wasser unlösliche Säure abscheidet. Ihr Vorliegen wurde durch die Analyse bestätigt.

Anthranilsäure mit Mucochlorsäure :

Die Mucochlorsäure verhält sich der Anthranilsäure gegenüber in heisser alkoholischer Lösung genau wie die Mucobromsäure, liefert also die entsprechende *β*-Anilido-*α*-chlor-acroleïnanilid-o-dicarbonsäure,



wie sich aus dem Vergleiche des Reaktionsproduktes mit der bereits früher beschriebenen Säure und aus seiner Analyse ergab :

0,1586 g Substanz gaben
0,0655 g Silberchlorid.

Gefunden :	Berechnet für $C_{17}H_{13}O_4N_2Cl$:
Cl 10,20	10,30 pCt

Ammoniumsalz.

Auch das Ammoniumsalz ähnelt ganz und gar dem oben beschriebenen Ammoniumsalz und wird auf die bei letzterem angegebene Weise dargestellt.

0,1697 g Substanz gaben 16,8 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 759 mm Druck.

Gefunden :	Berechnet für $C_{17}H_{13}O_4N_2ClNH_3$:
N 11,25	11,61 pCt

Es zerfällt gleichfalls in wässeriger Lösung in Ammoniak und die freie Säure.

p-Aminobenzoësäure mit Mucochlorsäure.

Erhitzt man auf 40° bis 50° die mit einander gemischten absolut-alkoholischen Lösungen von einem Molekular-Gewicht Mucochlorsäure und zwei Molekular-Gewichten p-Aminobenzoësäure, so färbt sich das Gemisch tief gelb und es scheiden sich beim Erkalten desselben rötlich-gelbe Krystalle aus. Leider ergaben dieselben, direkt analysiert, keine übereinstimmenden Analysenzahlen; auch Versuche sie durch Umkrystallisieren einheitlich zu erhalten, schlugen fehl, da die Substanz sich dabei veränderte und teilweise in rotgefärbte Krystalle überging.

Letztere lassen sich in reinem Zustande erhalten, wenn man die absolut-alkoholische Lösung der gelben Verbindung längere Zeit am aufsteigenden Kühler stark kocht, wobei sich die Lösung tiefer gelb färbt und nach einiger Zeit allmählich rote, mikrokrystallinische Blättchen ausscheidet. Sie sind in keinem der üblichen Lösungsmittel löslich und zersetzen sich über 300°. Sie wurden mehrere Male mit absolutem Alkohol ausgekocht, um sie von den etwa anhaftenden Verunreinigungen zu befreien, und nach dem Trocknen (bei 120°) der Analyse unterworfen.

I. 0,1488 g Substanz gaben
0,2924 g Kohlendioxyd und
0,0500 g Wasser.

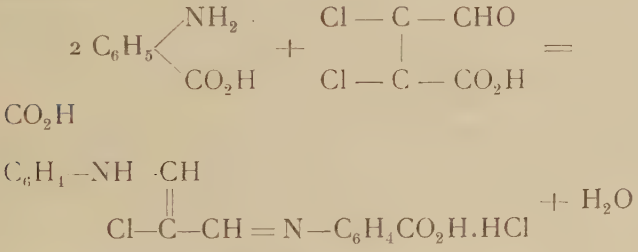
II. 0,2359 g Substanz gaben 14,8 ccm feuchten Stickstoff bei 766,1 mm Druck und 22,5°.

III. 0,1267 g Substanz gaben
0,1267 g Silberchlorid.

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{17}H_{14}O_4N_2Cl_2$:
C	53,58	—	—	53,54 pCt
H	3,73	—	—	3,67 »
N	—	7,2	—	7,34 »
Cl	—	—	18,2	18,6 »

Wie man sieht, ergibt die Analyse überraschender Weise die Anwesenheit von zwei Chlor-Atomen, von denen eines nur ganz lose gebunden ist. Über-

giesst man nämlich die roten Krystalle mit kalter, verdünnter Sodalösung, so erhält man sofort eine klare, gelbe Lösung, aus der sich beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure nicht mehr die ursprüngliche Verbindung, sondern eine neue Substanz in gelben Flocken ausscheidet, die, wie unten gezeigt werden soll, durch Abspaltung der Elemente eines Moleküls Salzsäure und eines Anthranilsäurerestes entstanden ist. Dieselbe Zersetzung erfahren die roten Blättchen schon beim Erwärmen mit Wasser. Die durch die Analyse gefundene Bruttozusammensetzung der roten Blättchen findet ihre Erklärung durch die Annahme, dass die Reaktion im Sinne des folgenden Schemas



verlaufen ist, also wie bei der Anthranilsäure, jedoch mit dem Unterschiede, dass das abgespaltene Molekül Salzsäure in lose Bindung zu dem Reaktionsprodukte getreten ist. Welcher Art diese Bindung ist, lässt sich mit Sicherheit nicht angeben.

Der gelbe Körper.

Wie oben erwähnt, gehen die roten Blättchen ausserordentlich leicht und fast quantitativ in eine gelbe Verbindung über. Dieselbe kann aus Eisessig

und Alkohol leicht umkrystallisiert werden, aus denen sie sich beim Versetzen mit Wasser in schönen, gelben Nadeln ausscheidet, die scharf bei 277° unter Zersetzung schmelzen. Sie besitzen den Charakter einer Säure, da sie sich leicht in kalter, wässeriger Soda lösen, ja sogar schon beim Schütteln mit einer Aufschlämmung von Calciumcarbonat in kaltem Wasser in Lösung gehen. Mit Metallsalzlösungen gibt ihre neutrale Lösung verschiedene Fällungen und zwar mit :

Kupferacetat eine gelbe Fällung,

Bleiacetat eine gelbe Fällung,

Bariumchlorid einen gelben, gelatinösen Niederschlag.

Konzentrierte Schwefelsäure nimmt die Substanz mit roter Farbe auf. Die aus Alkohol umkrystallisierte Verbindung gab nach dem Trocknen bei 100°-110° folgende Analysenzahlen :

I. *a*) 0,1886 g Substanz gaben
0,3672 g Kohlendioxyd und
0,0692 g Wasser.

b) 0,2572 g Substanz gaben
0,5028 g Kohlendioxyd und
0,0906 g Wasser.

II. *a*) 0,1984 g Substanz gaben 11,4 ccm feuchten Stickstoff bei 16,5° und 714,5 mm Druck.

III. *a*) 0,1513 g Substanz gaben
6,0951 g Silberchlorid.

b) 0,2188 g Substanz gaben
0,1362 g Silberchlorid.

c) 0,2356 g Substanz gaben
0,1472 g Silberchlorid.

	Gefunden :						Berechnet für $C_{10}H_8O_3NCl$:	
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.		
C	53,09	53,25	—	—	—	—	53,2	pCt
H	4,07	3,90	—	—	—	—	3,5	»
N	—	—	6,3	—	—	—	6,22	»
Cl	—	—	—	15,53	15,4	15,45	15,7	»

Die Analyse zeigt, dass die Substanz im Sinne folgender Gleichung entstanden ist :

$$C_{17}H_{14}O_4N_2Cl_2 + H_2O = HCl + C_6H_1(CO_2H)(NH_2) + C_{10}H_8O_3NCl \quad .$$

Versuche zur Aufklärung der Konstitution des Reaktionsproduktes stiessen auf unerwartete Schwierigkeiten. Es liess sich nicht ermitteln, welcher der beiden Aminobenzoësäurereste abgespalten worden war. Beruhte diese Abtrennung auf einer einfachen Hydrolyse ohne weitere Atomverschiebungen, so waren zunächst die Formeln :

I. $O = CH - C(=CH - NH - C_6H_4 - CO_2H) - Cl$ und

II. $HO_2C - C_6H_4 - N = CH - C(=CH - OH).Cl$

in Betracht zu ziehen.

Im ersten Falle wäre ein Aldehyd, im anderen Falle ein Alkohol, beziehungsweise ein daraus durch Umlagerung gebildeter Aldehyd (III.) entstanden.

III. $HO_2C-C_6H_4-N=CH-CHCl$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH=O$.

Allein weder zeigte die in Rede stehende Verbindung Aldehydcharakter, noch liess sich in ihr eine alkoholische Hydroxylgruppe (durch Alkylieren oder Acylieren) nachweisen. Bei den zahlreichen zur Aufklärung der Konstitution vorgenommenen Versuchen blieb die Substanz entweder unverändert, oder sie verschmierte völlig. Die Bestimmung des Molekulargewichtes des in Eisessig gelösten Körpers nach dem Beckmann's'chen Siedeverfahren gab unbrauchbare Zahlen. Nur die Untersuchung der Salzbildungsfähigkeit der vorliegenden Säure ergab ein positives Resultat, insofern sie die aufgestellte Bruttoformel bestätigte.

Calciumsalz.

Die Säure wurde mit in Wasser aufgeschlämmten Calciumcarbonat einige Minuten erwärmt, die Lösung abfiltriert und im Vakuum koncentriert. Es schieden sich nach einiger Zeit schöne, gelbe Prismen aus, die zur Analyse bei 110° getrocknet wurden.

0,1394 g Substanz gaben
0,0382 g Calciumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{10}H_7O_3NCl)_2Ca$:
Ca 7,48	7,56 pCt

p-Aminobenzoësäure mit Mucobromsäure.

Um die Konstitution der eben beschriebenen interessanten Säure aufzuklären, wäre es äusserst erwünscht gewesen, ihr Analogon aus der Mucobromsäure einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen. Doch wurde dieses Vorhaben durch den Umstand vereitelt, dass die Ausbeute an der entsprechenden roten bromhaltigen Verbindung viel schlechter, als die in der Chlorreihe war, und dass auch die gelbe Bromverbindung sich keineswegs quantitativ aus der roten bildete. Nur mit Mühe konnte so viel der gelben Substanz erhalten werden, dass durch eine Brom-Bestimmung die erwartete Zusammensetzung konstatiert werden konnte :

0,1397 g Substanz gaben
0,0966 g Silberbromid.

Gefunden :	Berechnet für $C_{10}H_8O_3NBr$:
Br 29,43	29,62 pCt

Die gelbe Bromverbindung verhält sich vollkommen wie ihr Chlor-Analogon, wird beim Erhitzen auf 240° schwarz und schmilzt noch nicht bei 280°.

Lebenslauf.

Als Sohn des Pastors Heinrich Tochtermann und seiner Ehefrau Eugenie, geb. Bode, wurde ich am 6. Juni 1876 zu Ossówka, Königreich Polen, geboren. Meine Schulbildung erhielt ich im philologischen Gymnasium zu Plock, das ich im Juni 1895 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Seit Oktober 1895 studierte ich mit einjähriger Unterbrechung (Militärdienst) an der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin, wo ich im Mai 1901 die Diplom-Hauptprüfung bestand. Im November 1901 bezog ich die Universität Freiburg in der Schweiz, wo ich die mündliche Doctorprüfung am 28. Juni 1902 ablegte.

Ich besuchte die Vorlesungen und Übungen bei folgenden Herren Professoren und Dozenten:

Zahn, van t'Hoff, Hörmann, Herzer, v. Knorre, Krüger, Kühling, Lampe, Liebermann, Meyer, C. Müller, Paalzow, Riedler, Rüdorff, Traube, Weeren, Witt in Berlin.

Baumhauer, Bistrzycki und v. Kowalski in Freiburg in der Schweiz.

Allen meinen hoch verehrten Lehrern bleibe ich stets zu grösstem Dank verpflichtet.

Freiburg (Schweiz). — St. Paulus-Druckerei.